



18 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 196 52 524 A 1

21 Aktenzeichen: 196 52 524.1
22 Anmeldetag: 17. 12. 96
43 Offenlegungstag: 18. 6. 98

51 Int. Cl.⁶:
C 08 G 77/388
C 08 G 77/26
D 06 M 15/643
C 08 L 83/08
C 07 F 7/18
// B01F 17/16, 17/42,
17/54, 17/34, 17/56

DE 196 52 524 A 1

71 Anmelder:
Rudolf GmbH & Co KG Chemische Fabrik, 82538
Geretsried, DE

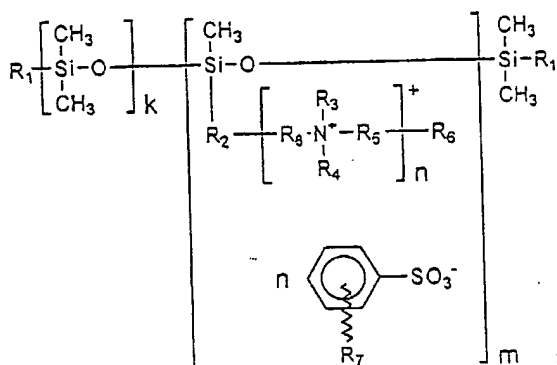
74 Vertreter:
Zumstein & Klingseisen, 80331 München

72 Erfinder:
Meßner, Michael, 83646 Wackersberg, DE; Güntner,
Christine, 83052 Bruckmühl, DE; Sandner,
Bernhard, 82538 Geretsried, DE

56 Entgegenhaltungen:
DE 40 04 946
US 51 64 522
EP 6 92 567
EP 4 41 530
EP 3 58 652
EP 3 42 830
EP 1 38 192
WO 94 29 325
WO 94 14 877

54 Quarternäre Ammoniumgruppen tragende Organopolysiloxane, deren Herstellung und Verwendung in wäßrigen Systemen

57 Beschrieben werden Emulsionen, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem quarternäre Ammoniumgruppen tragenden Organopolysiloxan des Typs



deren Herstellungsverfahren sowie deren Verwendung.

DE 196 52 524 A 1

Aminogruppen enthaltende Organopolysiloxane werden schon seit längerer Zeit als Textilausrüstungsmittel eingesetzt. Bei den damit behandelten Textilien werden gute Weichgriffeffekte erreicht. Bevorzugt verwendet werden Organopolysiloxane mit der aminofunktionellen Gruppe



Dies ist beispielsweise in der US-A 4 098 701 beschrieben. Die genannte aminofunktionelle Gruppe bewirkt jedoch insbesondere auf weißen Textils substraten eine starke, durch die thermische Behandlung während des Veredelungsprozesses verursachte Vergilbung. Ferner sind modifizierte Aminogruppen enthaltende Organopolysiloxane bekannt, die diesem Problem begegnen sollen. Beispielsweise sind in der EP-A 0 692 567 Organopolysiloxane mit Seitenketten ohne primäre Aminogruppen vorgeschlagen. Weiterhin wird in EP-A 0 441 530 der Ersatz der Aminoethylaminopropylgruppe durch die N-Methyl-piperazinogruppe bzw. in der EP-A 0 342 830 die Umsetzung von aminoethylaminopropylgruppenhaltigen Organopolysiloxanen mit Butyrolacton empfohlen.

Die genannten Organopolysiloxane müssen vor ihrer Verwendung in der Textilausrüstung mit erheblichem Aufwand in die Form einer wäßrigen Emulsion überführt werden. Dies kann durch verschiedene bekannte Verfahren geschehen, z. B. wie in EP-A 0 358 652 beschrieben, durch Erhitzen einer Mischung von mit Säure neutralisiertem aminogruppenhaltigem Organopolysiloxan, Wasser und Emulgator oder gemäß WO 94/14877 auch mit anderen Organopolysiloxanen. Gemäß dem in EP-A 0138 192 beschriebenen Verfahren erreicht man dieses Ziel durch Scheremulgierung in konzentrierter, wenig Wasser enthaltender Form, indem man von den Grundstoffen aminogruppenhaltiges Organopolysiloxan in neutralisierter Form, Emulgator und Wasser ausgeht. Wie aus EP-A 0 441 530 hervorgeht, steigen die Viskositäten der in der Ölform ohnehin stark viskosen, aminogruppenhaltigen Organopolysiloxane durch die Modifikationen an der Aminogruppe nochmals erheblich an. Dies führt zu Schwierigkeiten bei der Emulgierung dieser Organopolysiloxanöle, da die erhöhte Viskosität die mechanische Durchmischbarkeit und Homogenisierung beeinträchtigt. Diese schwer zu handhabenden Viskositäten sind auch eines der größten Hindernisse für die Verwendung von quaternäre Ammoniumgruppen tragenden Organopolysiloxanen, da die bei der Reaktion von aminofunktionellen Organopolysiloxanen mit klassischen Alkylierungsmitteln, wie z. B. Dimethylsulfat, Methylchlorid oder Methyljodid entstehenden hochviskosen Organopolysiloxane nicht mehr so zuverlässig mischbar sind, daß eine vollständige Reaktion der bekanntermaßen sehr giftigen, mutagen wirkenden und krebserregenden Alkylierungsmittel sichergestellt werden kann. Auf diese Art erzeugte Organopolysiloxane sind somit ein Gefahrenpotential für Mensch und Umwelt und haben sich auch aus diesem Grund trotz ihrer positiven Eigenschaften in der Textilausrüstung nicht durchsetzen können.

Nahezu alle während der Ausrüstung von textilen Substraten, insbesondere bei der Veredelung von cellulosischen Materialien vorgenommenen Behandlungsschritte, wie z. B. das Mercerisieren, Bleichen und Färben, werden im stark alkalischen Milieu durchgeführt. Durch ungenügend sorgfältig durchgeführte Waschprozesse können Restmengen von Alkalien auf dem Substrat verbleiben und während der nachfolgenden Veredelungsschritte in die Behandlungsbäder eingeschleppt werden. Trotz der üblicherweise den Ausrüstungsflotten zugesetzten, sauren Puffersubstanzen zum Neutralisieren dieser Restalkalien, wie z. B. Essigsäure kommt es immer wieder zu drastischem pH-Wertanstieg in der Behandlungsflotte. Insbesondere auf Anlagen mit wenig Behandlungsflotte wie z. B. dem Foulard, kann dabei der pH-Wert in kürzester Zeit auf >9 ansteigen.

Die bislang eingesetzten, oben beschriebenen aminogruppenhaltigen und die modifizierte Aminogruppen enthaltenden Organopolysiloxane liegen üblicherweise als gut dissoziierbare Ammoniumsalze organischer oder anorganischer Säuren vor und werden bei pH-Werten >7 in die freien Basen umgewandelt, welche schlechtere selbstemulgierenden Eigenschaften aufweisen und der Emulsion damit deutlich weniger Stabilität verleihen. Dies führt dann bei ungenügend abgesäuertem Textilgut und dadurch verursachten pH-Werten >7 letztlich zur Koaleszenz der Emulsionspartikel und deren Aufschwimmen als Öltröpfchen auf der Oberfläche der Behandlungsflotte. Von dort können die Öltröpfchen auf das Textilgut transferiert und im weiteren Veredelungsablauf mitgeschleppt werden. Des weiteren kann sich der auf der Oberfläche der Behandlungsflotte bildende Silikonölfilm auch auf den Walzen der Behandlungsaggregate niederschlagen und von dort wiederum auf das Textilgut rückübertragen werden. Die solcherart auf den Textilien verursachten Silikonflecken lassen sich von dort nicht oder nur sehr schwer wieder auswaschen.

Diese höchst unerwünschten und in der Textilindustrie gefürchteten Eigenschaften können unter ungünstigen Bedingungen eine zusätzliche Verschlechterung der Emulsionsstabilitäten durch Erwärmung der Behandlungsflotte erfahren. So erhöht sich sehr häufig durch das Einfahren nicht ausreichend gekühlter textiler Materialien in die Behandlungsflotte deren Temperatur auf 40–50°C.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher die Bereitstellung von modifizierten Organopolysiloxanen in emulgierter Form, welche keine Thermovergilbung auf textilen Substraten auslösen und weitestgehend stabil gegen in die Ausrüstungsflotte eingeschleppte Alkalien auch bei höheren Anwendungstemperaturen sind. Eine weitere Aufgabe war es, ein Herstellungsverfahren zu finden, mit welchem diese Emulsionen auf möglichst einfache Weise unter Umgehung der technologisch aufwendigen Formulierungsverfahren für hochviskose modifizierte Organopolysiloxane hergestellt werden können.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß quaternäre Ammoniumgruppen tragende Organopolysiloxane, hergestellt durch Umsetzung aminofunktioneller Organopolysiloxane mit hydrolysestabilen Alkylierungsmitteln in Gegenwart von Emulgatoren, Säureacceptoren, ggf. einem Hydrotropikum sowie ggf. einer zur pH-Einstellung zugesetzten anorganischen oder organischen Säure in wäßrigem Medium unter gleichzeitiger Emulgierung in ihren Thermovergilbungseigenschaften und den Stabilitäten in alkalischen wäßrigen Verdünnungen hervorragende Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik aufweisen, sowie aufgrund des einfachen Herstellungsverfahrens ökonomische und insbesondere ökologische Vorteile bieten.

Bringt man die Emulsionen dieser erfindungsgemäßen quaternäre Ammoniumgruppen tragende Organopolysiloxane

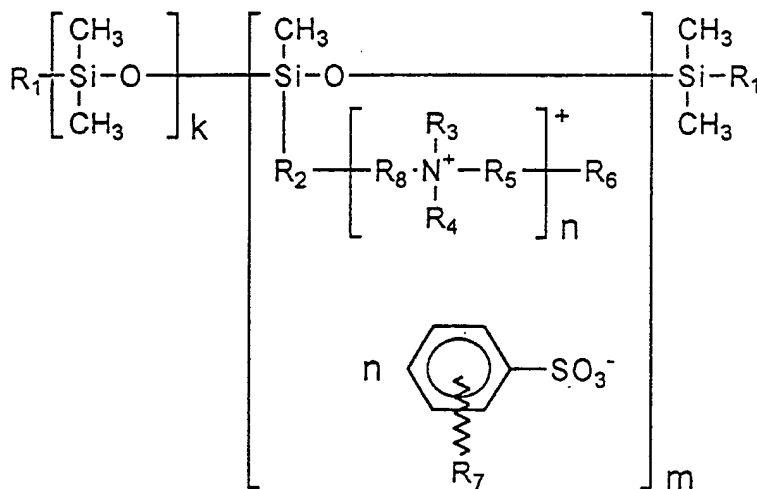
in üblicher Konzentration und Applikationsweise auf textile Substrate auf, so weisen diese nicht nur einen hervorragend weichen und angenehmen Griff auf. Es zeigt sich, insbesondere auf cellulosischen Substraten, daß nicht nur keine Temperaturvergilbung ausgelöst wird, sondern daß sogar im Vergleich mit nicht behandelten Proben des gleichen textilen Substrats verbesserte Weißgrade erhalten werden, so daß von einer vergilbungsinhibierenden Wirkung der nach dem anspruchsgemäßen Verfahren hergestellten Emulsion von quaternäre Ammoniumgruppen tragenden Organopolysiloxanen gesprochen werden kann.

Darüber hinaus wurde festgestellt, daß die erfindungsgemäßen Emulsionen dieser quaternäre Ammoniumgruppen tragenden Organopolysiloxane eine stabilisierende Wirkung auf solche herkömmlichen, aminofunktionell modifizierten Organopolysiloxanemulsionen ausüben, welche ungenügende Stabilität gegen Alkalien in der Ausrüstungsflotte aufweisen.

So zeigen aminofunktionell modifizierte Organopolysiloxanemulsionen, wie sie beispielhaft gemäß EP-A 0 358 652 (insbesondere Beispiele 1 bis 4) erhalten werden können, oder solche, zusätzlich modifizierte Aminogruppen tragende Organopolysiloxanemulsionen, wie sie z. B. gemäß EP-A 0 342 830 (insbesondere Beispiel 1) zu formulieren sind, aufgrund der Umwandlung der gut dissoziierbaren Ammoniumsalze in die freie Base bei pH-Werten >7 schlechtere selbstemulgierende Eigenschaften, weshalb derartige Emulsionen unter diesen Bedingungen auch deutlich weniger Stabilität aufweisen. Diese Instabilitäten haben üblicherweise Ausscheidungen von Silikonöl auf der Oberfläche von verdünnten, alkalischen Anwendungsflotten zur Folge, welche dann durch Übertragung auf die zu behandelnden textilen Substrate zu häufig nur schwer wieder zu entfernenden Flecken führen. Auch aus DE 40 04 946 sind solche ungenügend stabilen Emulsionen bekannt (vergleiche insbesondere Beispiele 1 und 2).

Der erste Gegenstand der Erfindung sind nun Emulsionen, gekennzeichnet durch einen Gehalt, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, an

- (1) 2 bis 60 Gewichtsprozent eines quaternäre Ammoniumgruppen tragenden Organopolysiloxans des Typs



worin R₁ einen Hydroxy-, Methoxy-, Ethoxy- oder Methylrest,

R₂ einen Alkylrest mit C₁ bis C₁₆,

R₃, R₄ einen aliphatischen, geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest mit C₁ bis C₆,

R₅, R₈ einen Alkylrest mit C₁ bis C₆.

R₆, R₇ Wasserstoff oder einen aliphatischen, geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest mit C₁ bis C₆,

n 1 oder 2 bedeuten,

die Summe von k und m von 25 bis 900 ist, wobei die quaternäre Ammoniumgruppen tragenden in Einheiten innerhalb des Organopolysiloxans statistisch verteilt sein können, mit der Maßgabe, daß der Stickstoffgehalt dieser Komponente (1) 0,05 bis 1,5 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung von Komponente (1) beträgt,

(2) 2 bis 40 Gewichtsprozent eines Emulgators,

(3) 0,01 bis 5 Gewichtsprozent eines Säureacceptors,

(4) 0 bis 15 Gewichtsprozent eines Hydrotropikums,

(5) 0 bis 3 Gewichtsprozent organische oder anorganische Säure und

(6) 20 bis 95,99 Gewichtsprozent Wasser.

Die Bedeutungen von R₃/R₄ und die Bedeutungen von R₅/R₈ sowie die Bedeutungen von R₆/R₇ können jeweils gleich oder verschieden sein.

Sämtliche Gewichtsangaben der erfindungsgemäßen Emulsionen beziehen sich auf die Gesamtzusammensetzung der erfindungsgemäßen Emulsion. Als bevorzugte Bereiche sind für die Komponente (1) ein Bereich von 5–50, insbesondere 10–40 Gewichtsprozent; für die Komponente (2) 5–30, insbesondere 10–20 Gewichtsprozent zu nennen. Der Anteil der Komponente (3) ist stöchiometrisch abhängig von der Anzahl der alkylierbaren Funktionen des aminofunktionellen Organopolysiloxans und liegt bevorzugt im Bereich von 0,2–4, insbesondere 0,5–3 Gewichtsprozent. Sofern die Komponente (4) zugesetzt wird, liegt deren Konzentration bevorzugt im Bereich von 1–10, insbesondere von 3–7 Gewichtsprozent. Der Anteil der Komponente (5) ist bevorzugt im Bereich von 0,1–2, insbesondere im Bereich von 0,2–0,5 Ge-

wichtsprozent. Der bevorzugte Bereich der Komponente (6) liegt bei 20–95, bevorzugt bei 70–90, insbesondere jedoch zwischen 60–90 Gewichtsprozent.

R₂ hat bevorzugt 1–8 Kohlenstoffatome, insbesondere jedoch 1–4 Kohlenstoffatome im Rest. R₃ und R₄ besteht bevorzugt aus Resten mit 1–4 Kohlenstoffatomen, üblicherweise jedoch 1–2 Kohlenstoffatomen. Bei Verwendung von alicyclischen Resten werden 3–6 Kohlenstoffatome im Ring bevorzugt. R₅ und R₈ weisen bevorzugt 1–4 Kohlenstoffatome, insbesondere jedoch 1–2 Kohlenstoffatome in den Resten auf. R₆ und R₇ bestehen bevorzugt aus Resten mit 1–4 Kohlenstoffatomen, insbesondere jedoch 1–2 Kohlenstoffatomen oder Wasserstoff. Bei Verwendung von alicyclischen Resten sind vorzugsweise 3–6 Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt 6 Kohlenstoffatome im Ring enthalten.

Die Summe von k und m liegt vorzugsweise im Bereich von 25–700, insbesondere jedoch zwischen 25 und 500.

Der Stickstoffgehalt der Komponente (1) liegt bevorzugt bei 0,1–1,2 Gewichtsprozent, insbesondere jedoch bei 0,1–0,8 Gewichtsprozent bezogen auf die Gesamtzusammensetzung von Komponente (1).

Als Emulgatoren (Komponente (2)) können solche auf anionischer, kationischer, nichtionogener oder amphoterer Basis oder Mischungen dieser Verbindungen eingesetzt werden. Als Beispiele für anionische Emulgatoren sind die sulfonierten Mineralöle und Alkylarylsulfosäuren, sulfatierte natürliche Öle, Carboxylate, Tauride und Phosphorsäureester und die sulfatierten nichtionogenen Tenside sowie deren Ammonium-, Amin-, Alkali- und Erdalkalisalze zu erwähnen.

Als Beispiele für kationische Emulgatoren sind Fettamine, Polyalkylenpolyamine sowie N-alkylmodifizierte Fettamine, jeweils in ethoxilierter Form mit 2 bis 50 Molekülen (vorzugsweise mit 8 bis 15 Molekülen) angelagertem Ethenoxid, gegebenenfalls in Form ihrer Salze zu nennen.

Sofern die Komponente (2) ein nichtionisches Tensid darstellt, handelt es sich vorzugsweise um Ethoxilierungsprodukte aliphatischer Alkohole mit 6 bis 22 Kohlenstoffatome, die bis zu 50 Mol Ethenoxid angelagert enthalten. Die Alkohole können bevorzugt 8 bis 16 Kohlenstoffatome enthalten; sie können gesättigt, linear oder vorzugsweise verzweigt sein und können allein oder in Mischung zur Anwendung gelangen. So können Alkohole, wie z. B. 2,6,8-Trimethyl-4-nonanol oder Isotridecylalkohol verwendet werden. Gut geeignet sind auch hydrophil modifizierte Organopolysiloxane, welche 2 bis 20 Gewichtsprozent Seitengruppen mit 2 bis 30, insbesondere 4 bis 15, besonders bevorzugt jedoch 5 bis 10 Moleküle angelagertes Ethenoxid tragen.

Von besonderem Vorteil hinsichtlich niedriger Schaumentwicklung in den Anwendungsflotten sind Alkohole oder Organopolysiloxane der erwähnten Zusammensetzung, wenn deren Alkylenoxidrest aus Ethenoxid und 1,2-Propylenoxid in statistischer Verteilung und vorzugsweise in blockartiger Verteilung aufgebaut ist.

Gut geeignet sind auch Emulgatoren aus der Gruppe der Ester-carbonsäuren, wie sie z. B. durch Carboxymethylierung von Ethoxilaten mit dem Natriumsalz der Chloressigsäure basenkatalysiert gewonnen werden können. So eignen sich z. B. gut die Ether-carbonsäuren, deren Alkylrest zwischen 2 und 10 Kohlenstoffatome, bevorzugt 4 bis 8 Kohlenstoffatome enthält und mit 2–15 Molekülen Ethenoxid, bevorzugt mit 2–8 Molekülen Ethenoxid umgesetzt ist. Für Anwendungsbereiche, in welchen eine Schaumentwicklung nicht störend ist, insbesondere z. B. bei Schaum- oder Sprühauftragsverfahren sind Emulgatoren auf Basis von Alkylpolyglucosiden von besonderem Vorteil, wobei insbesondere Umsetzungsprodukte mit vorwiegend Alkylmonoglucosid im Gemisch mit geringeren Anteilen der entsprechenden Alkyldiglucoside zur Anwendung gelangen können.

Nichtionogene Emulgatoren aus der Gruppe der ethoxilierten, verzweigten aliphatischen Alkohole haben sich aufgrund ihrer günstigen Gesamteigenschaften ganz besonders bewährt. Deshalb werden z. B. Ethoxilate des 2,6,8-Trimethyl-4-nonanols oder des Isotridecylalkoholes mit jeweils 2 bis 50 Molekülen, insbesondere 3 bis 15 Molekülen angelagertem Ethenoxid für die Herstellung der erfindungsgemäßen Emulsionen bevorzugt.

Als Komponente (3) können Säureacceptoren aus dem breiten Spektrum der dem Fachmann geläufigen Puffersubstanzen ausgewählt werden. Gut geeignet sind Alkalimetallhydroxide oder deren Salze wie z. B. Kalium- und Natriumhydroxid, sowie deren Carbonate oder Phosphate. Besonders bevorzugt werden jedoch deren saure Salze wie z. B. Kalium- und Natriumhydrogencarbonat oder Dikalium- und Dinatriumhydrogenphosphat.

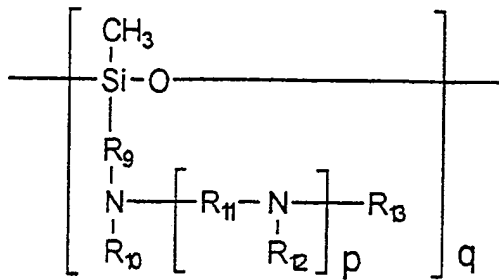
Die optional einzusetzende Komponente (4), ein organisches Hydrotropikum, kann üblicherweise aus der Gruppe der polyfunktionellen Alkohole ausgewählt werden. So können Dialkohole mit 2–10, bevorzugt 2–6, insbesondere jedoch 2–4 Kohlenstoffatomen pro Molekül eingesetzt werden. Gut geeignet sind auch deren Mono- und Diether sowie die Mono- und Diester dieser Dialkohole. In Fällen, wo spezielle trockene Oberflächengriffe der damit ausgerüsteten Textilien gewünscht werden, kann als Komponente (4) auch Polyethylenglykol mit 2–30, vorzugsweise 2–10, insbesondere jedoch 2–6 Ethenoxidgruppen im Molekül verwendet werden. Ist hingegen ein feuchter, schmieriger Oberflächengriff auf den damit ausgerüsteten Textilien gewünscht, so empfiehlt sich die Verwendung von Glycerin oder dessen Anlagerungsprodukten mit 1–20, vorzugsweise 2–10, insbesondere jedoch 3–6 Ethenoxidresten pro Molekül, statistisch verteilt auf die drei Hydroxygruppen.

Als besonders bevorzugt zu verwendende Beispiele für die Komponente (4) sind 1,2-Propylenglykol und Dipropylenglykol zu nennen.

Als Komponente (5) können sowohl organische als auch anorganische Säuren Verwendung finden. So werden z. B. als organische Säuren Ameisensäure, Essigsäure oder Glykolsäure, als mehrbasige Säuren z. B. Oxalsäure, Zitronensäure oder Ascorbinsäure benutzt. Für Fälle, wo ein Geruch nach organischen Säuren stört, kann insbesondere Milchsäure oder alternativ eine anorganische Säure, wie z. B. Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure eingesetzt werden. Vorteilhafterweise findet für die Anpassung des pH-Wertes auf den gewünschten Wert Essigsäure Verwendung.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Emulsionen, wie vorstehend definiert, bei denen jedoch das quaternäre Ammoniumgruppen tragende Organopolysiloxan des Typs (1) im Molekül zusätzlich Gruppen der nachfolgenden Struktur trägt,

(1.1)



worin R_9 einen Alkylrest mit C_2 bis C_{22} ,

R_{10} , R_{12} Wasserstoff oder einen aliphatischen, geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest mit C_1 bis C_6 ,

R_{11} einen Alkylrest mit C_2 bis C_{12} ,

R_{13} Wasserstoff oder einen aliphatischen, geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit C_1 bis C_{12} , oder einen Cycloalkylalkylrest mit bis zu C_{12} ,

p null oder eins bedeuten,

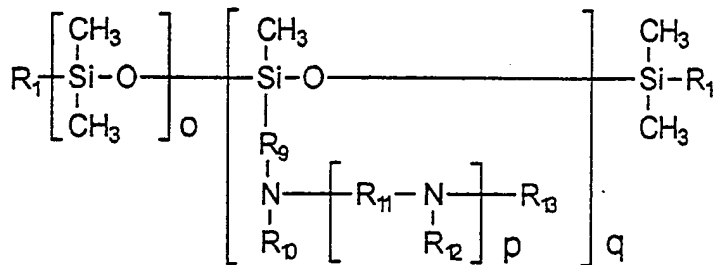
die Summe von k , m und q 25 bis 900 und q gleich oder kleiner m ist, wobei die Einheiten der Formel (1.1) innerhalb des Organopolysiloxans statistisch verteilt sein können, mit der Maßgabe, daß der Stickstoffgehalt der durch die Komponente (1.1) modifizierten Komponente (1) 0,05 bis 1,5 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung von Komponente (1) beträgt.

$\text{R}_{10}/\text{R}_{12}$ können gleiche oder verschiedene Bedeutungen besitzen. R_9 hat bevorzugt 2–15 Kohlenstoffatome, insbesondere jedoch 2–6 Kohlenstoffatome im Rest. R_{10} und R_{12} bestehen bevorzugt aus Wasserstoff oder aus Resten mit 1–4 Kohlenstoffatomen, üblicherweise jedoch mit 1–2 Kohlenstoffatomen, bei Verwendung von alicyclischen Resten vorzugsweise mit 3–6 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt mit 6 Kohlenstoffatomen. R_{11} hat bevorzugt 2–8 Kohlenstoffatome, insbesondere jedoch 2–6 Kohlenstoffatome im Rest. Der Rest R_{13} in Formel (1.1) entspricht entweder der Gruppierung R_5/R_5 in Formel (1) und die möglichen Bedeutungen von R_{13} ergeben sich dann durch die Kombination der Bedeutungen von R_5 und R_6 , oder der Rest R_{13} bedeutet Wasserstoff. R_{13} ist bevorzugt Alkyl mit 1–6 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1–4 Kohlenstoffatomen. Steht R_{13} für einen Cycloalkylalkylrest, ist der Cycloalkylteil bevorzugt ein alicyclischer Rest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen.

Die Summe von k , m und q liegt vorzugsweise im Bereich von 25–700, insbesondere jedoch zwischen 25 und 500.

Der Stickstoffgehalt der Komponente (1.1) liegt bevorzugt bei 0,05–1,4 Gewichtsprozent, insbesondere jedoch bei 0,1–1,2 Gewichtsprozent bezogen auf die Gesamtzusammensetzung von Komponente (1.1).

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind Verfahren zur Herstellung der Emulsionen gemäß Anspruch 1. oder 2., dadurch gekennzeichnet, daß man amingruppenhaltige Organopolysiloxane des Typs (1.2)



worin R_1 einen Hydroxy-, Methoxy-, Ethoxy- oder Methylrest,

R_9 einen Alkylrest mit C_2 bis C_{22} ,

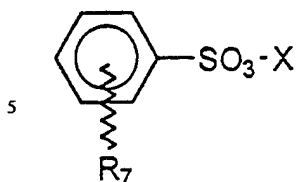
R_{10} , R_{12} Wasserstoff oder einen aliphatischen, geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest mit C_1 bis C_6 ,

R_{11} einen Alkylrest mit C_2 bis C_{12} ,

R_{13} Wasserstoff oder einen aliphatischen, geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit C_1 bis C_{12} , oder einen Cycloalkylalkylrest mit bis zu C_{12} ,

p null oder eins bedeuten,

die Summe von o und q 25 bis 900 ist, wobei die amingruppenhaltigen q Einheiten innerhalb des Organopolysiloxanes statistisch verteilt sein können, mit der Maßgabe, daß der Stickstoffgehalt dieser Komponente (1.2) 0,1 bis 2,5 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung von Komponente (1.2) beträgt, und Verbindungen der Formel (1.3)

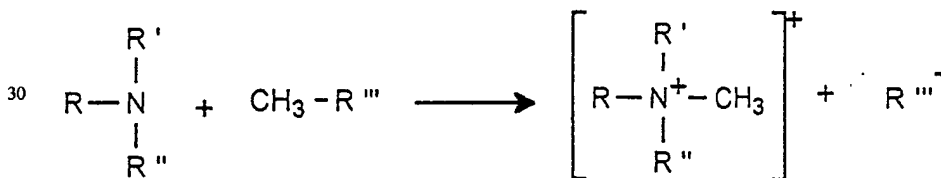


10 worin R_7 Wasserstoff oder einen aliphatischen, geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest mit C_1 bis C_6 ,
 X einen aliphatischen, geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest mit C_1 bis C_6 bedeuten,
 mit den Komponenten (2), (3), (6) und gegebenenfalls (4) zusammengibt, bei Temperaturen von 10–50°C mischt und die
 sich bildenden, milchig trüben bis wasserklaren Emulsionen gegebenenfalls mit der Komponente (5) auf schwach saure
 pH-Werte einstellt.

15 $R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}$ haben dabei die schon bei Komponente (1.1) aufgeführte bevorzugte Zusammensetzung bzw. Struk-
 tur. Die Reste R_7 und X bedeuten vorzugsweise Alkylreste mit 1–4 Kohlenstoffatomen, insbesondere jedoch 1–2 Koh-
 lenstoffatomen, bei Verwendung von alicyclischen Resten vorzugsweise 3–6 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt 6
 Kohlenstoffatomen im Ring.

Die Summe von o und q liegt vorzugsweise im Bereich von 25–700, insbesondere jedoch zwischen 25 und 500.
 20 Der Stickstoffgehalt der Komponente (1.2) liegt bevorzugt bei 0,1–2,2 Gewichtsprozent, insbesondere jedoch bei
 0,1–1,8 Gewichtsprozent bezogen auf die Gesamtzusammensetzung von Komponente (1.2).

Die während der Herstellung der erfindungsgemäßen Emulsionen ablaufenden Umsetzungen an den aminofunktionel-
 len Gruppen des Organopolysiloxanes sind dem Fachmann bekannt und sind auch in der chemischen Standardliteratur
 hinreichend beschrieben. Näherungsweise kann formal vom nachfolgend skizzierten Reaktionsschema ausgegangen
 25 werden:



35 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die Quaternisierung durch die Verbindungen der Formel (1.3).

Die Zugabe der Komponenten (2), (3) und gegebenenfalls (4) kann in ungelöster Form oder vorzugsweise in vorver-
 dünnter Form erfolgen, wozu geringe Teile der Komponente (6) Verwendung finden können.

Die Bildung der Emulsionen kann bei Temperaturen zwischen 10 und 50°C während 1 bis 24 Stunden unter gleichmä-
 ßiger Durchmischung erfolgen. Bevorzugt werden Temperaturen von 20 bis 40°C; besonders zu bevorzugen ist jedoch
 40 ein Temperaturbereich von 25–30°C.

Die Umsetzungszeiten bis zur Bildung der erfindungsgemäßen Emulsionen sind abhängig von den angewendeten
 Temperaturen. Bei sehr niedrigen Temperaturen sind demnach vorzugsweise Umsetzungszeiten von 10–24 Stunden an-
 zuwenden, während bei erhöhten Temperaturen naturgemäß kürzere Behandlungszeiten, insbesondere zwischen 1 und
 10 Stunden ausreichen.

45 Je nach angewendeten Komponenten und Herstellungsbedingungen erhält man Emulsionen, welche in ihrem Erschei-
 nungsbild für den Fachmann als typische, milchige Sekundäremulsionen mit einer durchschnittlichen Teilchengrößen-
 verteilung von >100 nm zu identifizieren sind, oder wasserklare Mikroemulsionen, bei denen die durchschnittliche Teil-
 chengrößenverteilung in einer Größenordnung von <50 nm liegt. Es können auch Emulsionen mit einem erweitertem
 Teilchengrößenspektrum erhalten werden, welche dann einen transparenten, opaleszenten Charakter aufweisen. Die
 50 Durchmischung kann mit Hilfe der dem Fachmann hinlänglich bekannten Mischaggregat erfolgen, wobei jedoch bevor-
 zugt in einem gegen die Atmosphäre abgeschlossenen Rührbehälter mit wandgängigen Rührern gearbeitet wird.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der Emulsionen gemäß Anspruch 1 oder 2 bei der Veredelung
 textiler Substrate in wäßrigen Bädern und Anwendungsflotten, gegebenenfalls zusammen mit herkömmlichen amino-
 funktionell modifizierten Organopolysiloxanemulsionen zur Erzielung eines besonders weichen, eleganten Warengriffes.

55 Im Falle des Einsatzes herkömmlicher, aminofunktionell modifizierter Organopolysiloxanemulsionen kommen insbe-
 sondere solche in Betracht, welche ungenügende Stabilität gegen Alkalien in der Ausrüstungsflotte aufweisen. Beson-
 ders bevorzugt sind solche aminofunktionell modifizierten Organopolysiloxanemulsionen, wie sie in den vorstehend er-
 wählten EP-A 0 258 65, EP-A 0 342 830 und DE 40 04 946 (insbesondere in den vorstehend genannten Beispielen) an-
 gegeben sind.

60 Besonders zu erwähnen ist hier die Zwangsapplikation durch Klotzen bei der Anwendung auf dem Foulard, wobei so-
 wohl nach dem Trocken-in-Naß- als auch nach dem Naß-in-Naßverfahren gearbeitet werden kann. Auch Sprüh- oder
 Schaumapplikationsverfahren sind für den Auftrag der Emulsionen gut geeignet. Hervorzuheben ist weiterhin die her-
 vorragende Eignung der erfindungsgemäßen Emulsionen für die Anwendung im Ausziehverfahren z. B. auf der Haspel-
 kufe, wenn dimensionsinstabile Maschenwaren auszurüsten sind. Dieses Verfahren kann auch auf den schnelllaufenden
 65 Textilveredelungsmaschinen, wie z. B. auf den Jets durchgeführt werden, wobei insbesondere hier die hervorragende
 Emulsionsstabilität zum Tragen kommt.

Bei allen Applikationsverfahren ist hervorzuheben, daß mit den erfindungsgemäßen Emulsionen ausgerüstete, weiße
 textile Materialien nicht nur keine Vergilbung durch die während der thermischen Beanspruchung angewendeten höhe-

ren Temperaturen erleiden, sondern sogar im Vergleich zu unbehandelten Proben des gleichen Materials verbesserte Weißgrade aufweisen. Es kann also sogar von einer vergilbungsinhibierenden Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindung gesprochen werden. Diese Eigenschaft ist nicht nur bei rein weißen textilen Substraten von großer Bedeutung, sondern wirkt sich sehr vorteilhaft auch bei gefärbten Artikeln aus, insbesondere wenn es sich um Färbungen in hellen Pastelltönen handelt. Eine Vergilbung der Basisausrüstung kann hier sehr leicht zu Verschiebungen des gewünschten Farbtones oder bei sehr brillanten Färbungen sogar zu Farbverschleierungen führen.

Neben diesen genannten vorteilhaften Eigenschaften weisen die erfindungsgemäßen Emulsionen während der Anwendung auch beim Auftreten von pH-Werten >7 eine hohe Stabilität auf, mit der Folge, daß nur bei Summierung extrem ungünstiger Bedingungen, z. B. bei gleichzeitig auftretendem sehr hohen pH-Wert, und/oder sehr hohen Flottentemperaturen und/oder sehr hohen Scherbeanspruchungen, wie sie z. B. auf schnellaufenden Textilveredelungsmaschinen auftreten können, durch Koaleszenz Ausfällung von Silikonöl und möglicherweise Übertragung auf das Textilgut auftritt.

Die anspruchsgemäßen Emulsionen sind darüberhinaus auch zur Stabilisierung von solchen herkömmlichen, aminofunktionell modifizierten Organopolysiloxanemulsionen geeignet, welche für sich allein angewendet eine ungenügende Alkalistabilität aufweisen. So kann beispielsweise durch Zusatz von 20–70, bevorzugt 30–50, insbesondere jedoch durch 40–60 Gewichtsprozent der erfindungsgemäß hergestellten Emulsionen zu 30–80, bevorzugt 50–70, insbesondere jedoch 40–60 Gewichtsprozent der gemäß EP 0 358 652 formulierten Emulsionen die ungenügende Beständigkeit dieser Emulsionen gegenüber alkalischen Behandlungsflotten mit einem pH-Wert >7 erheblich verbessert werden. Die angegebenen Gewichtsprozent beziehen sich auf die gesamte für die Anwendung eingesetzte Menge an Organopolysiloxanemulsion.

Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen Emulsionen jederzeit auch in Kombination mit anderen in der Textilausrüstung üblichen Chemikalien, wie z. B. Cellulosevernetzern, Vernetzungskatalysatoren, griffmodifizierenden Polymerdispersionen verschiedenster Provenienz und optischen Aufhellern kombiniert werden.

Beispiel 1 (erfindungsgemäß)

Hundertfünfzig Gramm eines aminoethylaminopropylgruppenhaltigen Organopolysiloxans mit einer Viskosität von 1500 mPa · s und einem titrierbaren Stickstoffgehalt von $w(N)=0,8\%$, wie es von der Fa. DOW CORNING unter der Bezeichnung DOW CORNING Q2-8166 erhältlich ist, wurden zu einer Mischung aus 100,0 g Isotridecylethoxylat mit 7 Ethylenoxideinheiten, 22,0 g Natriumhydrogencarbonat und 600,0 g Wasser gegeben und anschließend mit 48,0 g Toluol-4-sulfonsäure-methylester versetzt. Diese Mischung wurde über zweiundzwanzig Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu Beginn und während der ersten sieben Stunden wurde jeweils im Abstand von einer Stunde eine Probe von zwanzig Gramm der Mischung entnommen und zehn Gramm davon mit einer $c(1/1 \text{ HCl})=0,1 \text{ mol/l}$ titriert. Hierbei wurden die folgenden Werte erhalten:

| Zeit in Std. | Verbrauch $c(1/1 \text{ HCl}) = 0,1 \text{ mol/l}$ |
|--------------|--|
| 0 | 3,5 ml/g Mischung |
| 1 | 3,3 ml/g Mischung |
| 2 | 3,1 ml/g Mischung |
| 3 | 3,0 ml/g Mischung |
| 4 | 2,9 ml/g Mischung |
| 5 | 2,7 ml/g Mischung |
| 6 | 2,5 ml/g Mischung |
| 7 | 2,4 ml/g Mischung |
| 22 | 1,8 ml/g Mischung |

Die zunächst grau-weiße Dispersion, die bei einer Unterbrechung des Rührens sofort wieder abtrennt, wurde sukzessive feinteiliger, um schließlich zur wasserklaren Mikroemulsion zu werden. Während dieser Zeit erniedrigte sich der pH-Wert der Dispersion von 10,5 auf 8,4. Die so erhaltene Emulsion wurde mit Säuren auf einen pH-Wert von 6 eingestellt.

Beispiel 2

150 Gramm des in Beispiel 1 beschriebenen Organopolysiloxans DOW CORNING Q2-8166 wurden zu einer Mischung aus 100 g Isotridecylethoxylat mit 7 Ethylenoxideinheiten und 600 g Wasser gegeben. Diese Mischung wies einen pH-Wert von 10 auf, der sich auch während acht Stunden Rührens bei Raumtemperatur nicht veränderte. Nach dieser Zeit wurde eine heterogene Mischung der Komponenten erhalten, aus der sich beim Stehenlassen innerhalb einer Stunde das Silikonöl auf der Oberfläche abschiedete. Auch ein Einstellen des pH-Wertes dieser Mischung mit Essigsäure auf einen pH-Wert von acht und nochmaliges achtstündiges Rühren erbrachte keine Verbesserung der Emulsionsqualität.

Beispiel 3

Hundertfünfzig Gramm eines trimethylsiloxyendgruppenverschlossenen Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von ca. 1500 mPa · s wurden zu einer Mischung aus 100,0 g Isotridecylethoxylat mit 7 Ethylenoxideinheiten, 22,0 g Natriumhydrogencarbonat und 600,0 g Wasser gegeben und anschließend mit 48,0 g Toluol-4-sulfonsäure-methylester versetzt. Diese Mischung wurde über zweiundzwanzig Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu Beginn und während der ersten sieben Stunden wurde jeweils im Abstand von einer Stunde eine Probe von zwanzig Gramm der Mischung ent-

nommen und zehn Gramm davon mit einer $c(1/1 \text{ HCl})=0,1 \text{ mol/l}$ titriert. Hierbei wurden die folgenden Werte erhalten:

Zeit in Std. Verbrauch $c(1/1 \text{ HCl}) = 0,1 \text{ mol/l}$

| | |
|----|-------------------|
| 0 | 3,5 ml/g Mischung |
| 1 | 3,5 ml/g Mischung |
| 2 | 3,5 ml/g Mischung |
| 5 | 3,5 ml/g Mischung |
| 22 | 3,4 ml/g Mischung |

- Der pH-Wert blieb während der Rührzeit unverändert bei 10,5. Nach dieser Zeit wurde eine heterogene Mischung der Komponenten erhalten, aus der sich beim Stehenlassen innerhalb einer Stunde das Silikonöl auf der Oberfläche abschied.

Beispiel 4 (erfindungsgemäß)

- Hundertfünfzig Gramm eines cyclohexylaminopropylgruppenhaltigen Organopolysiloxans mit einem titrierbaren Stickstoffgehalt von $w(N)=0,21\%$, wie es von der Fa. WACKER unter der Bezeichnung FINISH CWT 1380 erhältlich ist, wurden zu einer Mischung aus 100,0 g Isotridecylethoxylat mit 6 Ethylenoxideinheiten, 5,0 g Natriumhydrogencarbonat, 50,0 g Propylenglykol und 600,0 g Wasser gegeben und anschließend mit 12,9 g Toluol-4-sulfonsäure-methylester versetzt. Nach sechzehn Stunden Rührens bei zwanzig Grad Celsius wurde eine klare Emulsion erhalten.

Beispiel 5 (erfindungsgemäß)

- Hundertfünfzig Gramm eines N,N-dimethylaminoethyl-N'-methylaminopropylgruppenhaltigen Organopolysiloxans mit einem titrierbaren Stickstoffgehalt von $w(N)=0,80\%$ und einer Viskosität von ca. 2000 mPa · s, das vom Fachmann nach gängigen Methoden ohne Schwierigkeiten synthetisiert werden kann, wurden zu einer Mischung aus 100,0 g Isotridecylethoxylat mit 7 Ethylenoxideinheiten, 8,8 g Natriumhydrogencarbonat und 600,0 g Wasser gegeben und anschließend mit 19,2 g Toluol-4-sulfonsäure-methylester versetzt. Diese Mischung wurde über zwanzig Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Hierbei war der gleiche Entwicklungsverlauf der Emulsion wie in Beispiel 1 zu verfolgen.

Beispiel 6

- Hundertfünfzig Gramm des in Beispiel 1 verwendeten Organopolysiloxans DOW CORNING Q2-8166 wurden zu einer Mischung aus 100,0 g Isotridecylethoxylat mit 7 Ethylenoxideinheiten, 20,0 g Essigsäure $w=60\%$ und 600,0 g Wasser gegeben und diese Mischung entsprechend dem in der EP 0 358 652 angegebenen Verfahrens emulgiert. Es wurde eine bläulichgelbe, klare Mikroemulsion erhalten.

Beispiel 7

- Hundertfünfzig Gramm des in Beispiel 4 beschriebenen Organopolysiloxans der Fa. WACKER unter der Bezeichnung FINISH CWT 1380 wurden zu einer Mischung aus 100,0 g Isotridecylethoxylat mit 6 Ethylenoxideinheiten, 25,0 g Essigsäure mit $w=60\%$ 50,0 g Propylenglykol gegeben und entsprechend dem in DE 40 04 946 angegebenen Verfahren mit 600,0 g Wasser emulgiert.

Beispiel 8 (erfindungsgemäß)

- Hundertfünfzig Gramm des in Beispiel 1 verwendeten Organopolysiloxans DOW CORNING Q2-8166 wurden zu einer Mischung aus 100,0 g Isotridecylethoxylat mit 7 Ethylenoxideinheiten, 11,0 g Natriumhydrogencarbonat und 600,0 g Wasser gegeben und anschließend mit 24,0 g Toluol-4-sulfonsäure-methylester versetzt. Diese Mischung wurde über zweiundzwanzig Stunden bei vierzig Grad Celsius gerührt. Zu Beginn und während der ersten sieben Stunden wurde jeweils im Abstand von einer Stunde eine Probe von zwanzig Gramm der Mischung entnommen und zehn Gramm davon mit einer $c(1/1 \text{ HCl}) = 0,1 \text{ mol/l}$ titriert. Hierbei wurden die folgenden Werte erhalten:

Zeit in h Verbrauch $c(1/1 \text{ HCl}) = 0,1 \text{ mol/l}$

| | |
|----|-------------------|
| 0 | 2,0 ml/g Mischung |
| 1 | 1,8 ml/g Mischung |
| 2 | 1,6 ml/g Mischung |
| 3 | 1,5 ml/g Mischung |
| 4 | 1,4 ml/g Mischung |
| 5 | 1,3 ml/g Mischung |
| 6 | 1,1 ml/g Mischung |
| 7 | 1,1 ml/g Mischung |
| 22 | 0,9 ml/g Mischung |

- Die zunächst grau-weiße Dispersion, die bei einer Unterbrechung des Rührens sofort wieder abtrennte, wurde sukzessive feinteiliger und schließlich zur wasserklaren Mikroemulsion. Während dieser Zeit erniedrigte sich der pH-Wert der Dispersion von 10,5 auf 8,4. Die so erhaltene Emulsion wurde mit Essigsäure auf einen pH-Wert von 6 eingestellt und konnte ohne Schwierigkeiten mit Wasser auf übliche Anwendungskonzentrationen verdünnt werden.

Beispiel 9 (erfindungsgemäß)

Es wurde eine Mischung aus 50 Teilen der Emulsion nach Beispiel 1 und 50 Teilen der Emulsion nach Beispiel 6 hergestellt.

5

Beispiel 10 (erfindungsgemäß)

Es wurde eine Mischung aus 50 Teilen der Emulsion nach Beispiel 1 und 50 Teilen der Emulsion nach Beispiel 7 hergestellt.

10

Beispiel 11 (erfindungsgemäß)

Das Beispiel 1 wurde mit 51,6 g Toluol-4-sulfonsäure-ethylester wiederholt. Hierbei wurde ebenfalls eine klare Emulsion erhalten.

15

Beispiel 12 (erfindungsgemäß)

Das Beispiel 1 wurde mit 48,0 g einer Mischung aus 80% Toluol-4-sulfonsäure-methylester und 40% Toluol-2-sulfonsäure-methylester wiederholt. Hierbei wurde ebenfalls eine klare Emulsion erhalten.

20

Beispiel 13 (erfindungsgemäß)

Das Beispiel 1 wurde mit 21,0 g Natronlauge $w(\text{NaOH})=50\%$ wiederholt und eine klare Emulsion erhalten.

Beispiel 14 (erfindungsgemäß)

25

Das Beispiel 1 wurde mit zusätzlich 50,0 g 1,2-Propylenglykol wiederholt. Hierbei wurde eine klare Emulsion erhalten.

Beispiel 15

30

150,0 g des in Beispiel 5 verwendeten N,N-dimethylaminoethyl-N'-methylamino-propylgruppenhaltigen Organopolysiloxans und 100,0 g Isotridecylalkohol mit 7 Ethylenoxideinheiten, 600,0 g Wasser sowie 20,0 g Essigsäure $w=60\%$ wurden gemäß EP-A 0 358 652 emulgiert und hierbei eine bläulich klare Emulsion erhalten.

35

Anwendungsbeispiele

1. Um die Stabilität von Organopolysiloxanemulsionen gegen Alkalien in Ausrüstungsflotten zu prüfen wurde der folgende Test durchgeführt:

Von der zu untersuchenden Organopolysiloxanemulsion wurden 500 ml einer Lösung mit einer Konzentration von 40 g/l in einem 1000 ml Becherglas angesetzt und mit Natriumhydroxidlösung ($w(\text{NaOH})=10\%$) auf einen pH-Wert von 10 eingestellt. Anschließend wurde die Flotte zwanzig Minuten mit einem Flügelrührer bei zweitausend Umdrehungen pro Minute gerührt. Nach dem Ablauf dieser Zeit wurde der Rührer abgestellt, der entstandene Schaum zerfallen gelassen und die Flüssigkeitsoberfläche nach weiteren fünfzehn Minuten hinsichtlich Abscheidungen beurteilt.

45

Beurteilung nach 15 Minuten

| | | |
|---------------------------|---------------------------|----|
| Emulsion nach Beispiel 1 | keine Abscheidungen | |
| Emulsion nach Beispiel 4 | keine Abscheidungen | |
| Emulsion nach Beispiel 5 | keine Abscheidungen | |
| Emulsion nach Beispiel 6 | Ölfilm auf der Oberfläche | 50 |
| Emulsion nach Beispiel 7 | Ölfilm auf der Oberfläche | |
| Mischung nach Beispiel 8 | keine Abscheidungen | |
| Mischung nach Beispiel 9 | keine Abscheidungen | |
| Mischung nach Beispiel 10 | keine Abscheidungen | |
| Emulsion nach Beispiel 11 | keine Abscheidungen | 55 |
| Emulsion nach Beispiel 12 | keine Abscheidungen | |
| Emulsion nach Beispiel 13 | keine Abscheidungen | |
| Emulsion nach Beispiel 14 | keine Abscheidungen | |
| Emulsion nach Beispiel 15 | Ölfilm auf der Oberfläche | 60 |

Bei den Emulsionen, die Abscheidungen aufweisen, besteht in der Textilveredelungspraxis die Gefahr, daß es beim Einschleppen von Alkalien in die Ausrüstungsflotte zu einer Zerstörung der Emulsion kommt und dies zu Walzenbelägen und Flecken auf der Ware führt.

2. Abschnitte einer gebleichten, nicht optisch aufgehellten Baumwollwebware wurden mit den in Tab. 1 aufgeführten Flotten auf einem Foulard mit einer Naßaufnahme von 80% imprägniert und anschließend 2 Minuten bei 170°C getrocknet. Anschließend wurde der Weißgrad der Muster nach Ganz auf dem Weißgradmeßgerät "texflash 2000" der Firma "datacolor international" (Schweiz) gemessen.

65

Tabelle 1

| | | | | | | |
|----|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 5 | Emulsion nach Beispiel 1 | 20 g | | | | |
| | Emulsion nach Beispiel 4 | | 20 g | | | |
| | Emulsion nach Beispiel 5 | | | 20 g | | |
| | Emulsion nach Beispiel 6 | | | | 20 g | |
| 10 | Emulsion nach Beispiel 7 | | | | | 20 g |
| | Essigsäure 60 % | 1 g | 1 g | 1 g | 1 g | 1 g |
| | Wasser, entmineralisiert | 979 g | 979 g | 979 g | 979 g | 999 g |
| 15 | Weißgrad nach Ganz | 205,6 | 199,0 | 205,6 | 170,9 | 192,4 |
| | | | | 192,2 | | |

3.a) Foulardverfahren

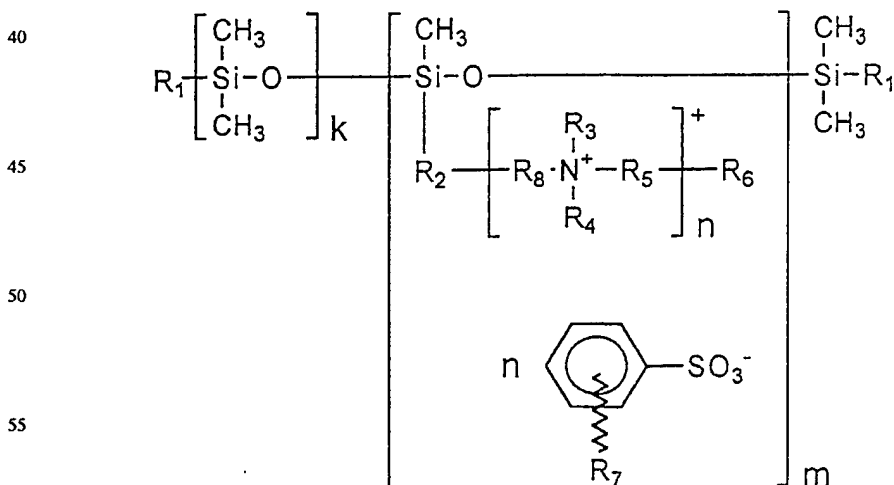
20 Eine Baumwollmaschenware (200 g/m²) wurde mit einer Flotte, die 30 g/l der nach Beispiel 9 hergestellten Emulsion enthält, foulardiert, auf ca. 80% Flottenaufnahme abgequetscht und bei 120 Grad C während 10 Minuten getrocknet. Es resultierte ein weicher, angenehmer, fließender und eleganter Griff des ausgerüsteten textilen Substrats. Darüberhinaus wies die so ausgerüstete Ware eine hohe Sprungelastizität und verbesserte Entknitterungseigenschaften auf.

3.b) Ausziehverfahren

25 Eine Baumwollmaschenware (200 g/m²) wurde mit 3% der in Beispiel 9 beschriebenen Mikroemulsion bei einem pH-Wert von ca. 5 und einem Flottenverhältnis von 1 : 20 während 20 Minuten bei 20 Grad auf dem Laborjet behandelt, abgeschleudert und bei 120 Grad C während 10 Minuten getrocknet. Auf diese Weise wurden ca. 0,4% Gew.-% der Wirksubstanz aufgebracht. Es resultierte ein weicher, angenehmer, fließender und eleganter Griff des ausgerüsteten textilen Substrats. Darüberhinaus wies die so ausgerüstete Ware eine hohe Sprungelastizität und verbesserte Entknitterungseigenschaften auf.

Patentansprüche

- 35 1. Emulsionen, **gekennzeichnet durch** einen Gehalt, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, an
(1) 2 bis 60 Gewichtsprozent eines quaternäre Ammoniumgruppen tragenden Organopolysiloxans des Typs



- 60 worin R₁ einen Hydroxy-, Methoxy-, Ethoxy- oder Methylrest,
R₂ einen Alkylrest mit C₁ bis C₁₆,
R₃, R₄ einen aliphatischen, geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest mit C₁ bis C₆,
R₅, R₈ einen Alkylrest mit C₁ bis C₆,
R₆, R₇ Wasserstoff oder einen aliphatischen, geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest mit C₁ bis C₆,
65 n 1 oder 2 bedeuten,
die Summe von k und m von 25 bis 900 ist, wobei die quaternäre Ammoniumgruppen tragenden m Einheiten innerhalb des Organopolysiloxans statistisch verteilt sein können, mit der Maßgabe, daß der Stickstoffgehalt dieser Komponente (1) 0,05 bis 1,5 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung von Kompo-

nente (1) beträgt,

(2) 2 bis 40 Gewichtsprozent eines Emulgators,

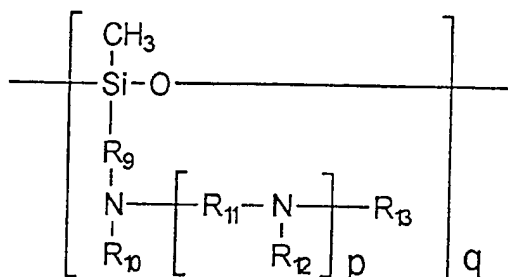
(3) 0,01 bis 5 Gewichtsprozent eines Säureacceptors,

(4) 0 bis 15 Gewichtsprozent eines Hydrotropikums,

(5) 0 bis 3 Gewichtsprozent organische oder anorganische Säure und

(6) 20 bis 95,99 Gewichtsprozent Wasser.

2. Emulsionen gemäß Anspruch 1, bei denen das quaternäre Ammoniumgruppen tragende Organopolysiloxan des Typs (1) im Molekül zusätzlich Gruppen der nachfolgenden Struktur trägt
(1.1)



worin R_9 einen Alkylrest mit C_2 bis C_{22} ,

R_{10} , R_{12} Wasserstoff oder einen aliphatischen, geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest mit C_1 bis C_6 ,

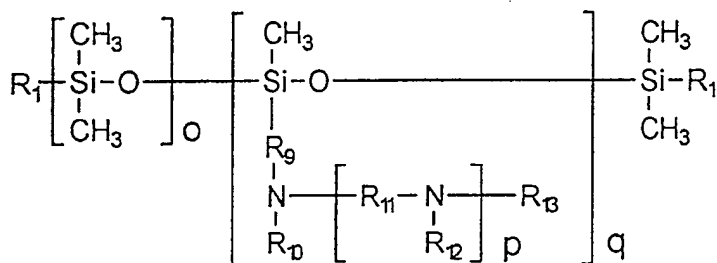
R_{11} einen Alkylrest mit C_2 bis C_{12} ,

R_{13} Wasserstoff oder einen aliphatischen, geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit C_1 bis C_{12} , oder einen Cycloalkylalkylrest mit bis zu C_{12} ,

p null oder eins bedeuten,

die Summe von k , m und q 25 bis 900 und q gleich oder kleiner m ist, wobei die Einheiten der Formel (1.1) innerhalb des Organopolysiloxans statistisch verteilt sein können, mit der Maßgabe, daß der Stickstoffgehalt der durch die Komponente (1.1) modifizierten Komponente (1) 0,05 bis 1,5 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung von Komponente (1) beträgt.

3. Verfahren zur Herstellung der Emulsionen gemäß Anspruch 1. oder 2., dadurch gekennzeichnet, daß man aminogruppenhaltige Organopolysiloxane des Typs
(1.2)



worin R_1 einen Hydroxy-, Methoxy-, Ethoxy- oder Methylrest,

R_9 einen Alkylrest mit C_2 bis C_{22} ,

R_{10} , R_{12} Wasserstoff oder einen aliphatischen, geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest mit C_1 bis C_6 ,

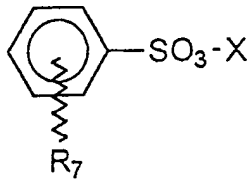
R_{11} einen Alkylrest mit C_2 bis C_{12} ,

R_{13} Wasserstoff oder einen aliphatischen, geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit C_1 bis C_{12} , oder einen Cycloalkylalkylrest mit bis zu C_{12} ,

p null oder eins bedeuten,

die Summe von o und q 25 bis 900 ist, wobei die aminogruppenhaltigen q Einheiten innerhalb des Organopolysiloxanes statistisch verteilt sein können, mit der Maßgabe, daß der Stickstoffgehalt dieser Komponente (1.2) 0,1 bis 2,5 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung von Komponente (1.2) beträgt, und Verbindungen der Formel
(1.3)

5



10

worin R_7 Wasserstoff oder einen aliphatischen, geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest mit C_1 bis C_6 , X einen aliphatischen, geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest mit C_1 bis C_6 bedeuten, mit den Komponenten (2), (3), (6) und gegebenenfalls (4) zusammen gibt, bei Temperaturen von $10\text{--}50^\circ\text{C}$ mischt und die sich bildenden, milchig trüben bis wasserklaren Emulsionen gegebenenfalls mit der Komponente (5) auf schwach saure pH-Werte einstellt.

15

4. Verwendung der Emulsionen gemäß Anspruch 1 oder 2 bei der Veredelung textiler Substrate in wäßrigen Bädern und Anwendungsflotten, gegebenenfalls zusammen mit herkömmlichen aminofunktionell modifizierten Organopolysiloxanemulsionen.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

98-334390/30 A26 F06 (A87) **RUDO-96.12.17**
 RUDOLF GMBH & CO CHEM FAB KG *DE 19652524-A1
 96.12.17 96DE-1052524 (98.06.18) C08G 77/388, C07F 7/18, C08L
 83/08, D06M 15/643, C08G 77/26

Emulsion for finishing textile substrates in aqueous baths and dye
 baths - comprises quat. amine group containing
 organo:polysiloxane, emulsifier, acid acceptors, hydrotropic agent,
 acids and water

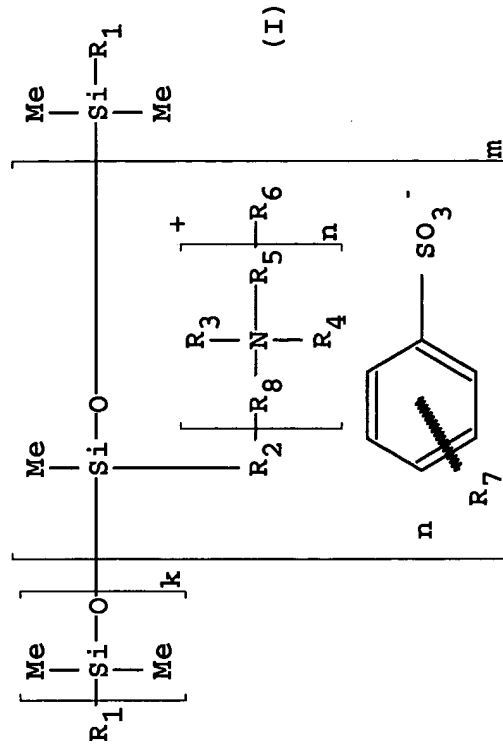
C98-103715

Addnl. Data: MESSNER M, GUENTNER C, SANDNER B

Emulsion comprises:

- (1) 2-60 wt. % quat. amine group containing organopolysiloxane of
 formula (I), provided that the N content of (I) is 0.05-1.5 wt. %;
- (2) 2-40 wt. % emulsifier;
- (3) 0.01-5 wt. % acid acceptors;
- (4) 0-15 wt. % hydrotropic agent;
- (5) 0-3 wt. % acids; and
- (6) 20-95.99 wt. % water.

A(6-AB, 7-B4) F(3-C, 3-F32)

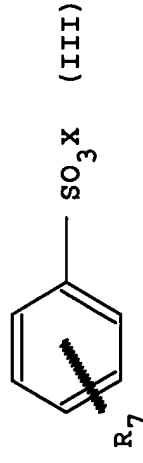
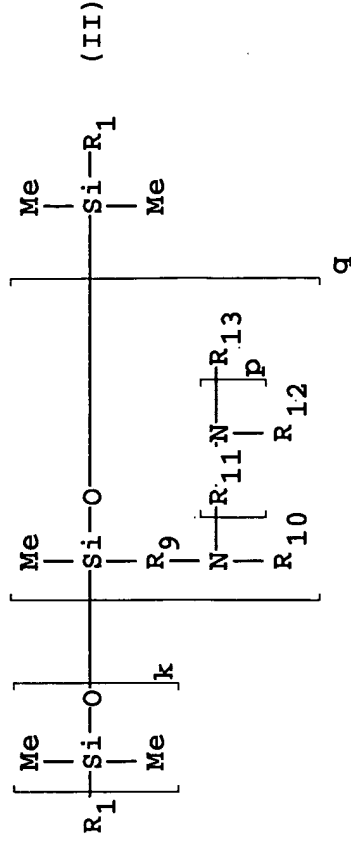


R₁ = OH, (m)ethoxy or methyl;

|DE 19652524-A+

$R_2 = 1\text{-}16\text{C alkylene}$;
 $R_3, R_4 = 1\text{-}6\text{C alkyl}$;
 $R_5, R_8 = 1\text{-}6\text{C alkylene}$;
 $R_6, R_7 = \text{H or } 1\text{-}6\text{C alkyl}$;
 $n = 1 \text{ or } 2$; and
 $k + m = 25\text{-}900$

Also claimed is the preparation of the above emulsion by reacting amino group containing organopolysiloxanes of formula (II) and compounds of formula (III), provided that the N component of (II) is 1-2.5 wt.%, with components (2), (3) and (6) and optionally (4) at 10-50°C and optionally adding component (5).



98-334390/30

R₉ = 2-22C alkylene;
R₇, R₁₀, R₁₂ = H or 1-6C alkyl;
R₁₁ = 2-12C alkylene;
R₁₃ = H, 1-12C alkyl or up to 12C cycloalkyl;
X = 1-6C alkyl;
p = 0 or 1; and
o + q = 25-900.

USE

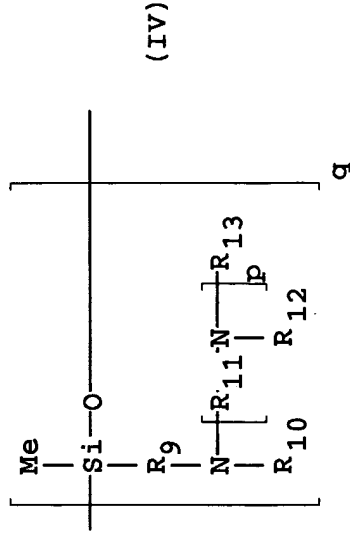
For finishing textile substrates in aqueous baths and dye baths (claimed).

ADVANTAGE

High stability at pH above 7 and high temperature.

PREFERRED ORGANOPOLYSILOXANE

The organopolysiloxane is of formula (IV).



EXAMPLE

150 g Dow Corning Q2-8166 (RTM: amino ethyl aminopropyl group containing organopolysiloxane; viscosity 1500 mPa.s) was added to 100 g isotridecylethoxylate, 22 g NaHCO₃ and 600 g water, then 48 g toluene-4-sulphonic acid methyl ester. An emulsion was obtained which showed no separation after 15 mins..

| DE 19652524-A+/2

(SB)
(12pp2522DwgNo.0/0)

|DE 19652524-A/3